

# ミストデポジション法による有機薄膜の成膜と カーボンナノチューブの蛍光波長の制御

津山工業高等専門学校

総合理工学科 電気電子システム系

教授 香取 重尊

# ミストCVD・ミストデポジションとは

**超音波によって液体を霧状（ミスト）にして、  
その「霧」を用いて薄膜形成を行う手法**



**超音波噴霧の応用例 超音波式ネブライザ, 超音波式加湿器など**

## 薄膜（ハクマク、ウスマク）

厳密な定義ではありませんが・・・

厚みが1ミクロン以上ある場合は、「薄膜」とは言わない  
ナノレベルの膜、とても薄い膜、1 $\mu\text{m}$ 以下の膜

※髪の毛50-150 $\mu\text{m}$ 、コピー用紙：約90 $\mu\text{m}$ 、ラップ：11 $\mu\text{m}$

## 何に使われているのか？

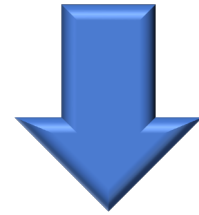
ハードディスクの記録面の磁性膜、反射防止膜、  
液晶ディスプレイの画面などの電子デバイス

## どのようにして作られるのか？

真空成膜：真空蒸着、スパッタリング など  
その他、電解めっき、無電解めっき、ウェットコーティング  
などもある

なぜミスト法を用いるのか？

均一な薄膜を非真空中で得ることができる



**プリントドエレクトロニクス**

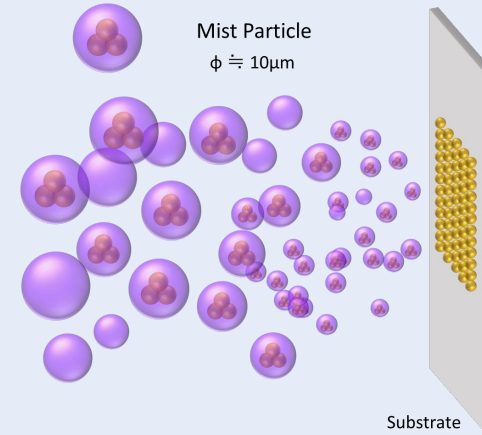
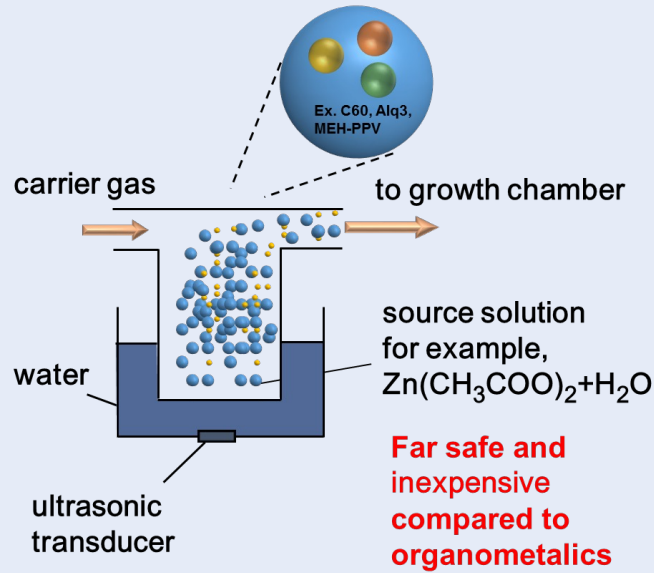
印刷技術によって電子デバイスを製造する

# ミストCVD法・ミストデポジション法とは

ミストデポジション法とは？

超音波により原料溶液を微小な液滴にする。液滴には半導体材料や反応基質が含まれ、適切な条件を作り出すことにより、基板表面で薄膜形成が行われる

電流を流すと・・・

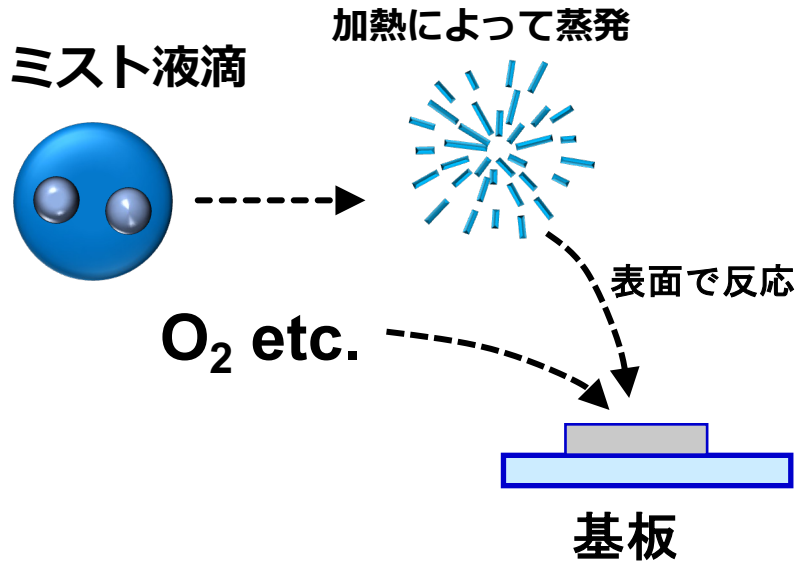


成膜のイメージ

スキャン速度(100mm/min)

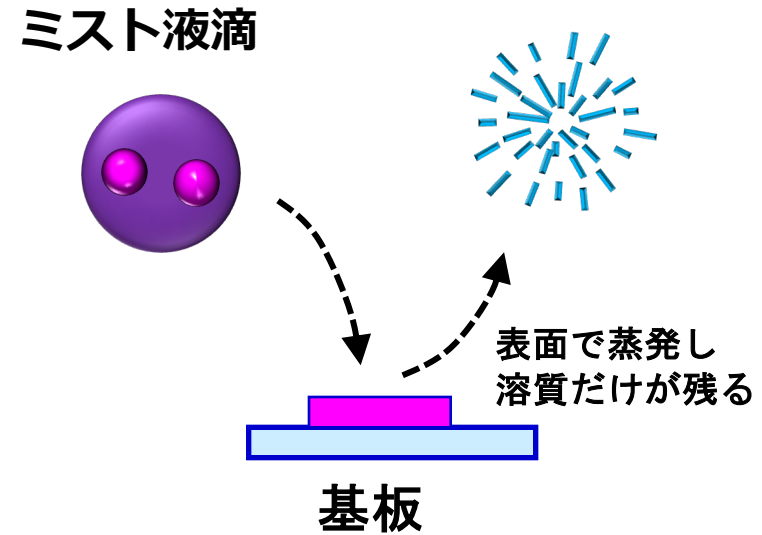
# ミストCVDとミストデポジション

## ミスト CVD法 (Chemical Vapor Deposition)



- 成膜温度: 120 – 900°C  
原材料の分解温度、  
マイグレーション、  
反応温度に依存
- MOCVDと同様

## ミストデポジション



- 成膜温度: 80 – 200°C  
溶媒の沸点に依存
- スピンコートなどと同様

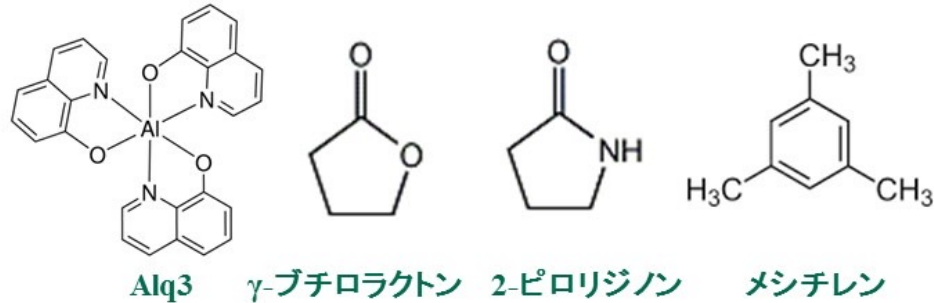
# ミストデポジション法による研究例

成膜方法:ミストデポジション法

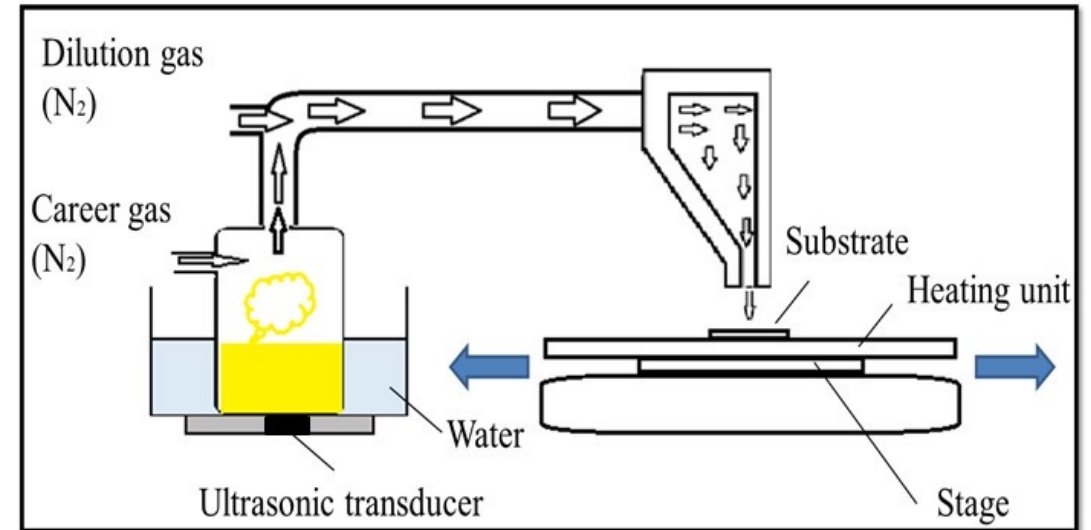
使用基板:ガラス基板 (15×25[mm])

使用材料:トリス(8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム ( $\text{Alq}_3$ )

使用溶媒:4-butyrolactone( $\gamma$ -ブチロラクトン):単一溶媒  
(2-pyrrolidinone(2-ピロリジノン) 混合溶媒  
mesitylene(メシチレン))

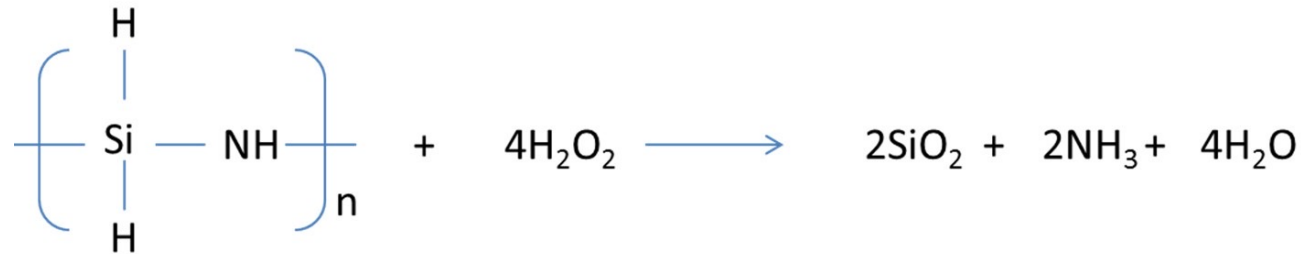
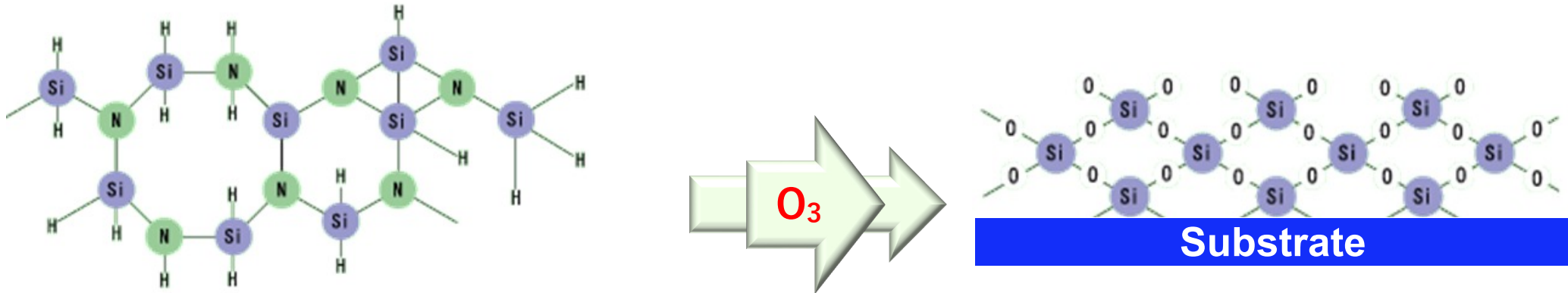


液滴サイズ→小  
ラフネス制御や特性改善が見込める



# ミストCVD法による研究例

## シリコン酸化膜成膜の更なる低温化



ポリシラザン

※シラザンが重合反応によってn個つながったもの

酸化分解により  
 $\text{SiO}_2$ を生成

2016第63回応用物理学会春季学術講演会 22a-P5-15

“超音波噴霧法によるシリコン酸化膜の低温成膜”

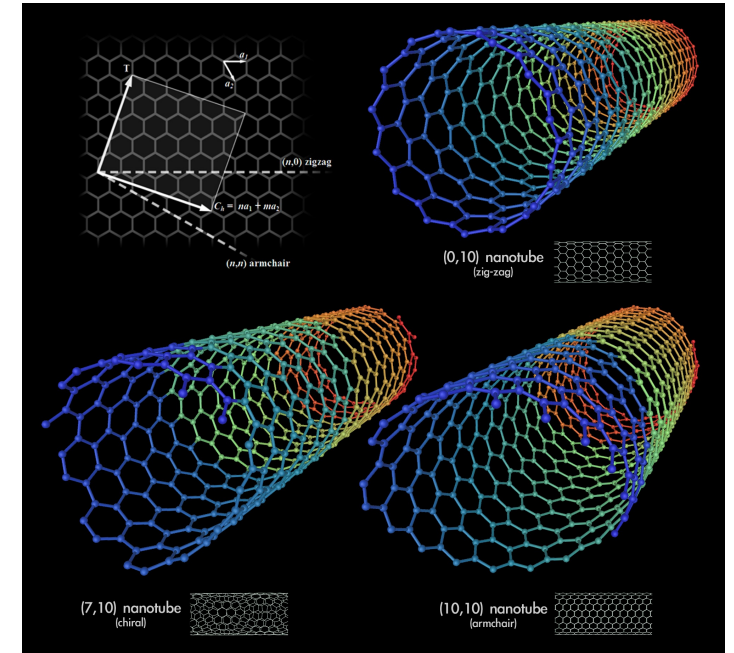
香取 重尊、平松 考樹、永幡 正憲、織田 真也、人羅 俊実

## カーボンナノチューブ (CNT)

炭素原子が網目のように結びついて円筒になった物質

### 特徴

- 電気的特性に優れる
- 物理的特性に優れる
- 熱特性に優れる
- 化学的に安定 etc...



引用：  
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/53/Types\\_of\\_Carbon\\_Nanotubes.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/53/Types_of_Carbon_Nanotubes.png)

プリントドエレクトロニクス

シングルウォール(SWCNT)



近赤外で発光



マルチウォール(MWCNT)



アセトニトリル溶液中で  
410nmで発光

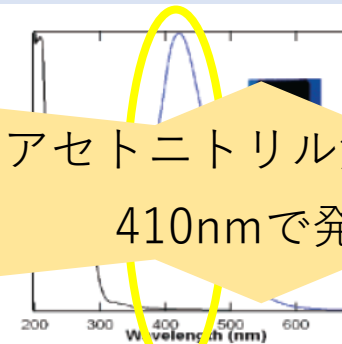


Figure 2. UV-vis absorption and PL spectra of carbon NCs in aqueous solution. PL spectrum was obtained under excitation at 365 nm. Inset is the solution illuminated by an UV lamp.

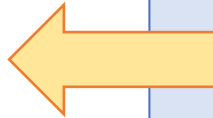
引用：Zhou, Jigang, et al. "An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)." Journal of the American Chemical Society 129.4 (2007): 744-745.

## 発光特性に注目

薄膜化して実用化を目指す



薄膜を形成するためCNTの  
分散溶液を検討



# 発明の概要

## 【発明の名称】蛍光波長の調整方法

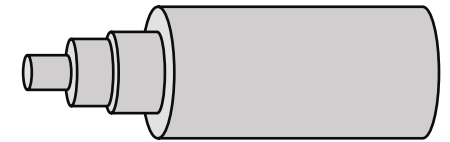
【特許番号】 特許第7113425号(P7113425)

【登録日】 令和4年7月28日(2022.7.28)

【発行日】 令和4年8月5日(2022.8.5)

特定の溶媒を用いてカーボンナノチューブ（CNT）を分散させると，CNTからの蛍光波長を変化させることができる。この溶液を超音波噴霧を利用した薄膜作製法であるミストデポジション法で成膜するとカーボンナノチューブを分散させた蛍光体薄膜を得ることができ，発光デバイスへの応用が期待できる。

- ① 溶媒50mL, 溶質 (MWCNT) 25mgで溶液を調製
- ② 分散させるため, 常温で超音波(20kHz)を10分間印加

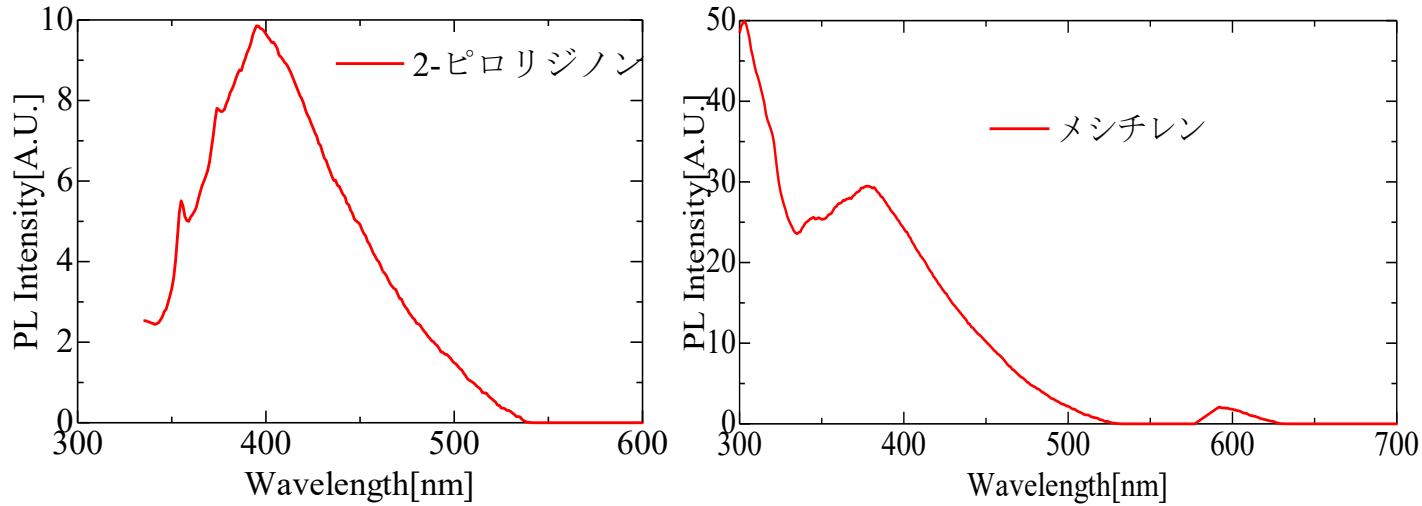


MWCNT

### 溶媒として検討した有機溶液

|     |        |          |           |         |        |      |        |
|-----|--------|----------|-----------|---------|--------|------|--------|
| 溶媒  | NMP    | 2-ピロリジノン | γ-ブチロラクトン | メシチレン   | THF    | アセトン | エタノール  |
| 分類  | 環状ラクタム |          | 環状ラクトン    | ベンゼン    | 環状エーテル | ケトン  | アルコール  |
| 構造式 |        |          |           |         |        |      |        |
| 沸点  | 202°C  | 245°C    | 204°C     | 164.7°C | 66°C   | 56°C | 78.4°C |

### 3. 溶液の蛍光スペクトル測定結果



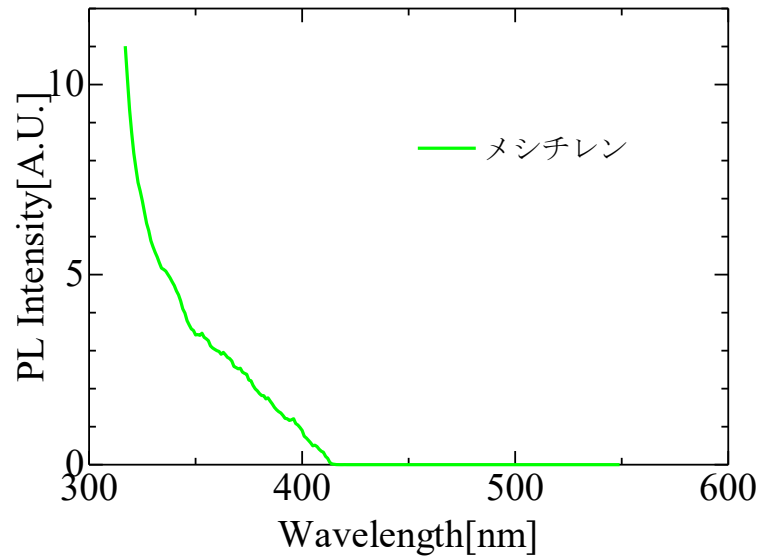
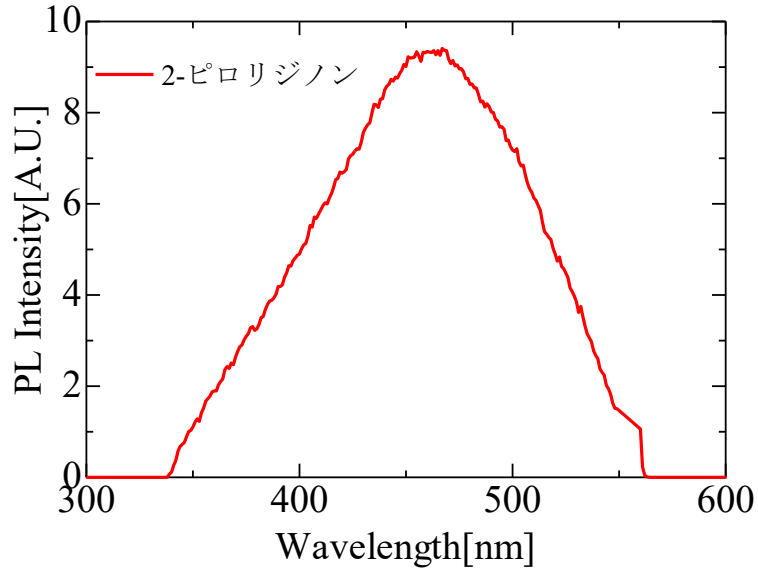
| 溶媒                | 蛍光スペクトル<br>( $\lambda$ ) |
|-------------------|--------------------------|
| NMP               | 420nm                    |
| 2-ピロリジノン          | 400nm                    |
| $\gamma$ -ブチロラクトン | 310,<br>345nm            |
| メシチレン             | 300,<br>610nm            |
| アセトン              | 375nm                    |

図 溶液の蛍光スペクトル

- 使用溶媒によりCNTの溶液の発光特性が異なった。
- このCNTの溶液を用いて成膜を行う。

|        | 成膜条件                                              |
|--------|---------------------------------------------------|
| 使用基板   | ガラス                                               |
| 溶媒     | $\gamma$ -ブチロラクトン, メシチレン, NMP,<br>2-ピロリジノン, アセトン, |
| 成膜温度   | 120 – 200°C                                       |
| スキャン回数 | 100                                               |

## CNT薄膜の蛍光測定結果



| 溶媒                    | 蛍光<br>スペクトル   |
|-----------------------|---------------|
| NMP                   | 380,<br>470nm |
| 2-ピロリジノン              | 470nm         |
| $\gamma$ -ブチロラク<br>トン | 360nm         |
| メシチレン                 | 350,<br>360nm |
| アセトン                  | 370,<br>470nm |

# 基板上に堆積させたCNT薄膜の 電子顕微鏡観察

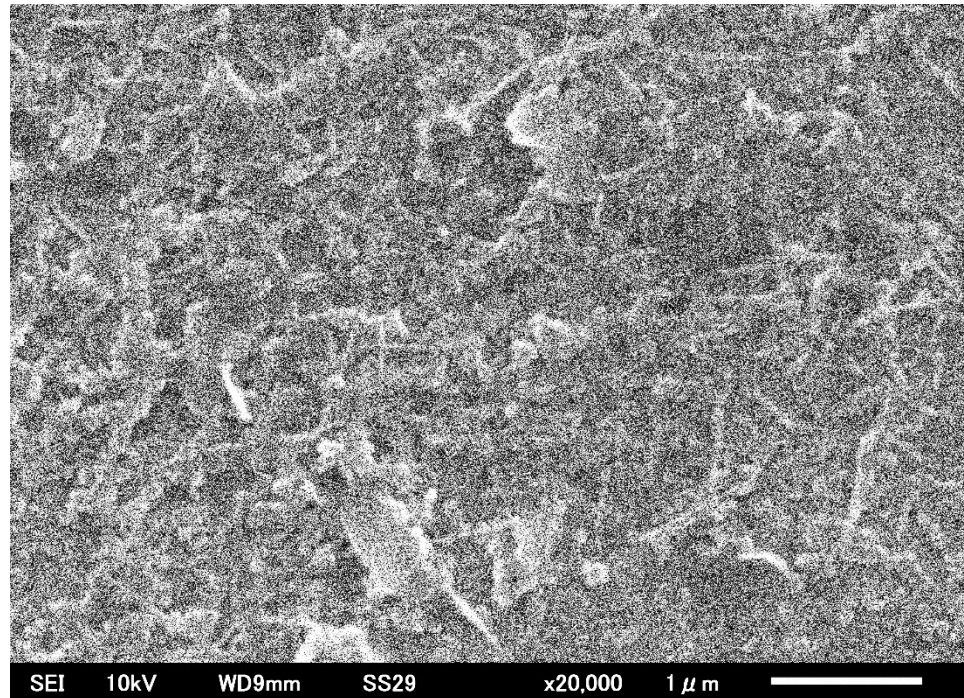


図 走査型電子顕微鏡(SEM)による薄膜観  
察 (NMP溶媒)

## 【従来技術とその問題点】

カーボンナノチューブに量子ドットなどの特異点を導入して、局所的に発光させる技術は知られている。しかし、薄膜化する手法などは検討されておらず、確立されていない。

## 【新技術の特徴・従来技術との比較】

- 溶媒を変えるだけでCNTの発光波長を制御することができる。
- 発光波長を制御したCNTの薄膜化に成功した。

## 【想定される用途】

- ・ CNTは耐久性の高い材料であるため、有機ELなどにドーパントとして使用し、発光波長の制御を行う。
- ・ 発光デバイスへの展開

## 【実用化に向けた課題】

溶媒を変えることでCNTの発光波長を制御し、さらに薄膜化に成功したが、有機ELなどの発光素子への展開はできておらず、発光素子の開発には至っていない。

実用化に向けては発光素子の開発が必要である。また、量産技術の確立が必要である。

## 【企業への期待】

- 発光素子への展開には基礎的なアプローチも必要であるため、基礎研究の協業
- 小規模での成膜は可能であるが、大面積基板への展開はできていないため、量産に向けて、装置開発
- その他の応用として有機太陽電池などが考えられるが、幅広く応用展開の協業

# 本技術に関する知的財産

- 発明の名称 : 蛍光波長の調整方法
- 出願番号 : 特願2018-86389(P2018-86389)
- 出願人 : 国立高等専門学校機構 津山高専  
株式会社FLOSFIA
- 発明者 : 香取 重尊、井川 拓、四戸 孝

# 問い合わせ先

**津山工業高等専門学校**

**地域共同テクノセンター**

**企画・連携室**

**TEL 0868-24-8217**

**FAX 0868-24-8406**

**e-mail [uetsuki@tsuyama-ct.ac.jp](mailto:uetsuki@tsuyama-ct.ac.jp)**